

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-793

(43)公開日 平成7年(1995)1月6日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 01 F 17/54

C 07 F 7/12

D

Y

C 08 G 65/32

N Q J

C 11 D 1/82

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全11頁)

(21)出願番号

特願平5-169623

(22)出願日

平成5年(1993)6月16日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 山本 靖

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 山口 博正

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
技術研究所内

(74)代理人 弁理士 岩見谷 周志

最終頁に続く

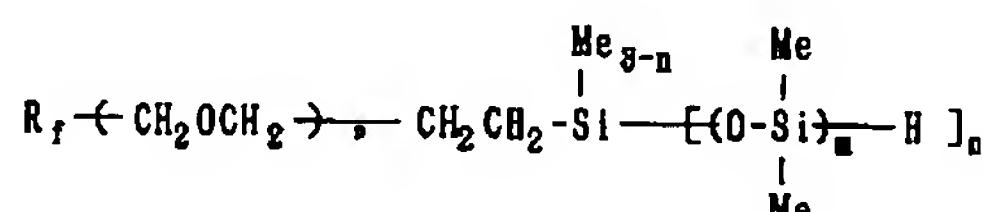
(54)【発明の名称】 含フッ素界面活性剤の製造方法

(57)【要約】

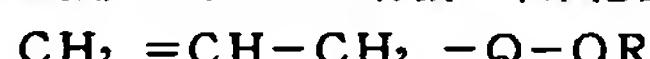
面活性剤を製造することができる。

【構成】 下記一般式:

【化1】



(式中、R_fは、パーフルオロアルキル基又はパーフルオロポリエーテル基、p及びmは0又は1、nは1~3の整数)で示される有機ケイ素化合物と、下記一般式:



(式中、Qは、ポリエチレンオキシド鎖およびポリプロピレンオキシド鎖から選ばれる少なくとも1種を有するポリエーテル基、Rは、水素原子、低級アルキル基又はアシル基)で示されるポリエーテル化合物とを、白金系触媒の存在下、非プロトン性溶媒中で一括混合してヒドロシリル化反応に供することにより含フッ素界面活性剤を製造する。

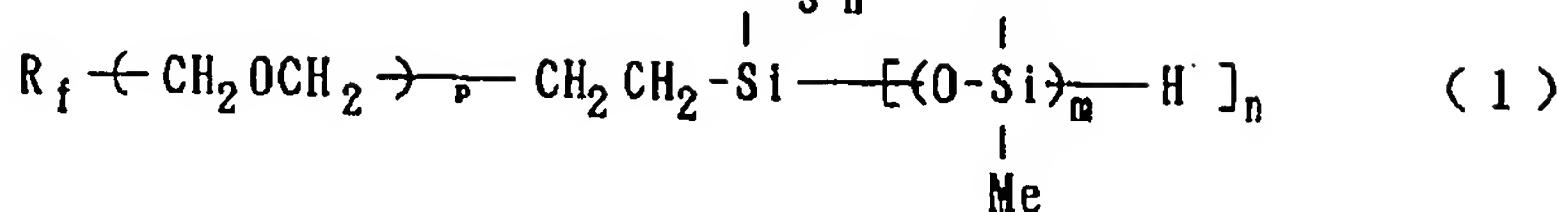
【効果】 安定性に優れた出発原料を使用し、副反応を生じることなく高い反応効率で且つ短時間で含フッ素界

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1) :



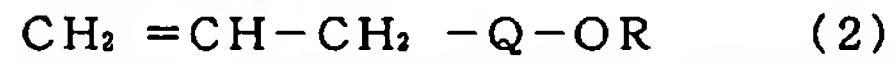
式中、Meは、メチル基であり、

R_fは、炭素原子数4～10のパーフルオロアルキル基または炭素原子数5～14のパーフルオロポリエーテル基であり、

p及びmはそれぞれ0または1であり、

nは、1～3の整数である、で示される有機ケイ素化合物と、

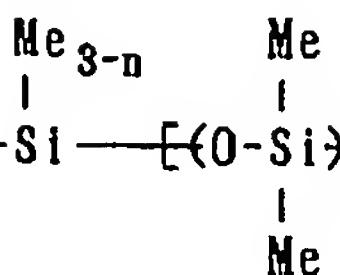
(B) 下記一般式(2) :



式中、Qは、ポリエチレンオキシド鎖およびポリプロピ

* 【化1】

*



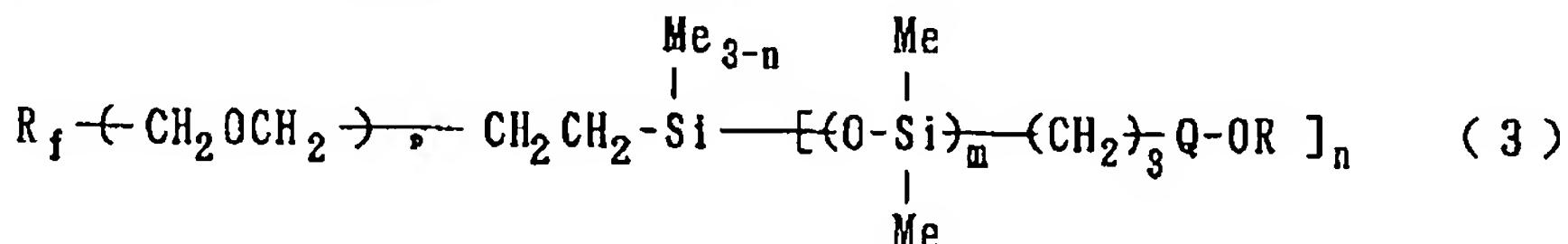
(1)

※レンオキシド鎖から選ばれる少なくとも1種を有するポリエーテル基であり、

10 Rは、水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基、または炭素原子数2～3のアシル基である、で示されるポリエーテル化合物とを、

白金系触媒の存在下、非プロトン性溶媒中で一括混合してヒドロシリル化反応に供することを特徴とする、下記一般式(3) :

【化2】

式中、Me、R_f、Q、R、p、mおよびnは、前記の通りである、で表される含フッ素界面活性剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、含フッ素界面活性剤の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、含フッ素界面活性剤としては、電解フッ素化により得られるパーフルオロアルキルスルホニルフルオライド(C₈F₁₇SO₃F)及びパーフルオロアルキルカルボニルフルオライド(C₇F₁₅COF)などを出発原料とし、これらの化合物に、アミド基やエステル基を介してポリエーテル基を結合させたものが知られている。しかし、このようなポリエーテル基を導入するための反応は、界面活性剤として有用な炭素原子数が6以上のパーフルオロアルキル基を有する誘導体の収率が非常に低いという問題がある。更に、パーフルオロアルキル基を有するカルボン酸のエステルは加水分解されやすく、不安定であるという問題もある。

【0003】一方、パーフルオロアルキルカルビノールにエチレンオキシドを反応させて得られるポリエーテル系の界面活性剤もよく知られているが、この反応では、エチレンオキシドの重合度の制御が困難であるため、満足すべき製造方法であるとは言い難い。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、最近、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)の2～4量体オリゴマー

とポリエーテルの末端水酸基とを塩基の存在下で反応させて含フッ素界面活性剤を製造する方法(特公昭59-1319号公報参照)が提案されている。しかし、HFPオリゴマーには、数種の異性体が混在しており、この異性体の構造によってはポリエーテルの水酸基の付加が進行しない場合があるため、反応効率が低いという問題がある。

30 【0005】また、含フッ素有機基を有するエポキシドと末端に水酸基を有するポリエーテルとを反応させることにより含フッ素界面活性剤を製造する方法が提案されている(特開昭61-133244号公報参照)。しかし、この方法では、出発原料が高価であることに加えて、エポキシドのエポキシ環が不安定であり、反応効率の点からみても有利であるとは言い難い。

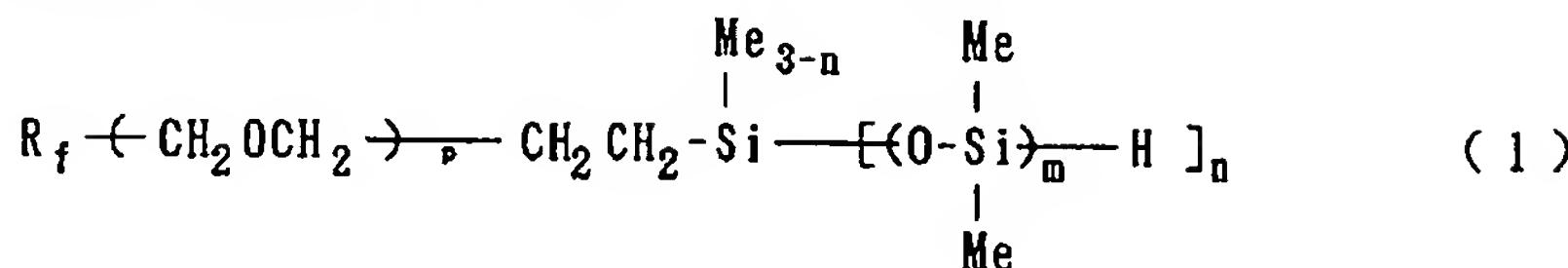
【0006】本発明者等は先に、含フッ素有機基を有するポリシロキサン化合物とアリルエーテル化合物とを、白金系触媒の存在下において、pHが5～7の条件下で

40 酸素を供給しながら反応させることにより含フッ素界面活性剤を製造する方法を提案した(特開平4-99780号参照)。この方法は、従来の方法に比して反応効率が高く、また用いる原料も安価で且つ安定であるという利点を有している。しかし、この方法においても、反応に時間がかかり、わずかではあるが副反応が生ずる等の問題が残されている。

【0007】従って本発明の課題は、安定性に優れた出発原料を使用し、副反応を生じることなく高い反応効率で且つ短時間で含フッ素界面活性剤を製造する方法を提供することにある。

【0008】

【問題点を解決する手段】本発明によれば、(A) 下記* 【化3】



式中、Meは、メチル基であり、R_fは、炭素原子数4～10のパーカロアルキル基または炭素原子数5～14のパーカロポリエーテル基であり、p及びmはそれぞれ0または1であり、nは、1～3の整数である、で示される有機ケイ素化合物と、(B) 下記一般式(2)：



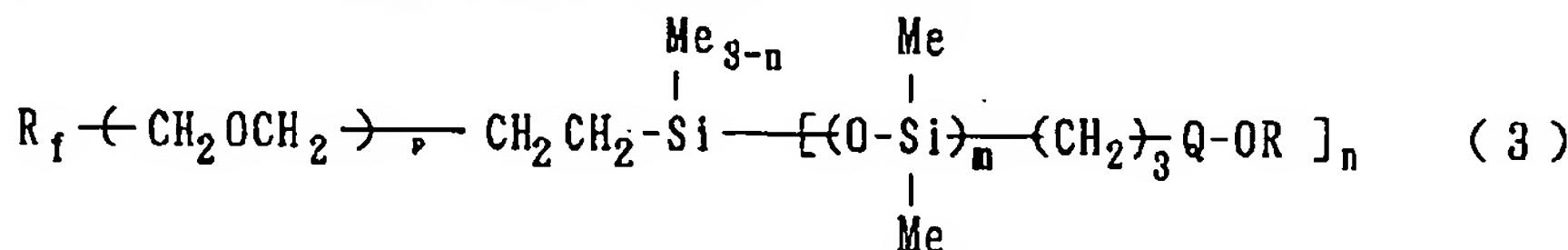
式中、Qは、ポリエチレンオキシド鎖およびポリプロピ

*一般式(1)：

【化3】

※レンオキシド鎖から選ばれる少なくとも1種を有するポリエーテル基であり、Rは、水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基、または炭素原子数2～3のアシル基である、で示されるポリエーテル化合物と、白金系触媒の存在下、非プロトン性溶媒中で一括混合してヒドロシリル化反応に供することを特徴とする、下記一般式(3)：

【化4】



式中、Me、R_f、Q、R、p、mおよびnは、前記の通りである、で表される含フッ素界面活性剤の製造方法が提供される。

【0009】

【作用】本発明の含フッ素界面活性剤の製造方法は、出発原料として、活性なSi-H基を有する含フッ素有機ケイ素化合物(A)と末端にアリル基を有するポリエーテル化合物(B)とを使用し、白金系触媒の存在下で、有機ケイ素化合物(A)のSi-H基とポリエーテル化合物(B)のアリル基との間でヒドロシリル化反応を行わせることにより、疎水性の含フッ素有機基と親水性のポリエーテル基とがケイ素原子を介して結合した含フッ素界面活性剤を製造するものである。特に非プロトン性溶媒中で、前記化合物(A)および(B)を一括混合してヒドロシリル化反応に供するという点に特徴を有する。

【0010】かかる製造方法においては使用する出発原料は、化学的安定性が高く、また、これら出発原料を用いて行なわれる合成反応の反応効率は極めて高いという利点を有している。また本発明の製造方法によれば、反応に要する時間がこれまでと比べて大幅に短縮されるという利点を有している。

【0011】

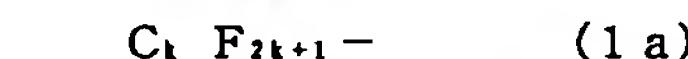
【発明の好適態様】

(A) 有機ケイ素化合物

本発明の製造方法において、出発原料の一つとして使用される有機ケイ素化合物(A)は、前記一般式(1)で表わされる。ここで含フッ素有機基R_fは、界面活性剤に疎水性を發揮させるための疎水性基として導入するものであり、炭素原子数4～10のパーカロアルキル

基または、炭素原子数5～14のパーカロポリエーテル基である。

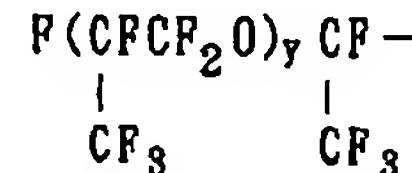
【0012】かかるパーカロアルキル基は、例えば下記一般式(1a)：



式中、kは4～10の整数である、で表わされ、具体的には、ノナフルオロブチル基、ウンデカフルオロベンチル基、トリデカフルオロヘキシル基、ペントデカフルオロヘプチル基、ヘptaデカフルオロオクチル基、ノナデカフルオロノニル基、ヘンエイコサフルオロデシル基、7-トリフルオロメチルヘキサデカフルオロオクチル基、5-トリフルオロメチルドデカフルオロヘキシル基等を例示することができる。これらのパーカロアルキル基のうちで最も好適なものは炭素原子数4、6及び8のものである。

【0013】また炭素原子数5～14のパーカロエーテル基としては、例えば下記一般式(1b)：

【化5】



式中、yは1～4の整数である、で表わされる基を例示することができる。

【0014】上述した一般式(1)で表される有機ケイ素化合物(A)は、例えば次の方法によって製造することができる。

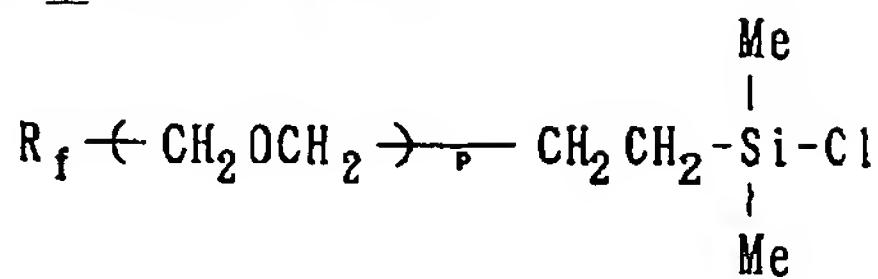
【0015】前記一般式(1)におけるm=0である有機ケイ素化合物について説明すると、例えばn=1の場合には、これに対応するモノクロロシランを下記反応式①に示す様に金属水素化物によって還元することによつ

5

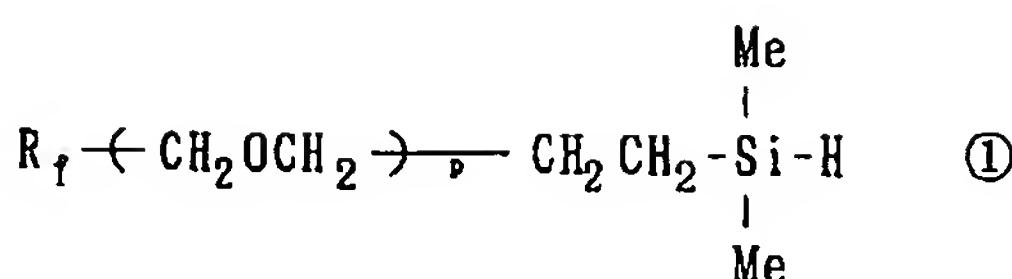
6

て製造される。(W.H. Herbergall, O.H. Johnson, J.A. m. Chem. Soc., 71, 4022(1949)参照)

*



金属水素化物

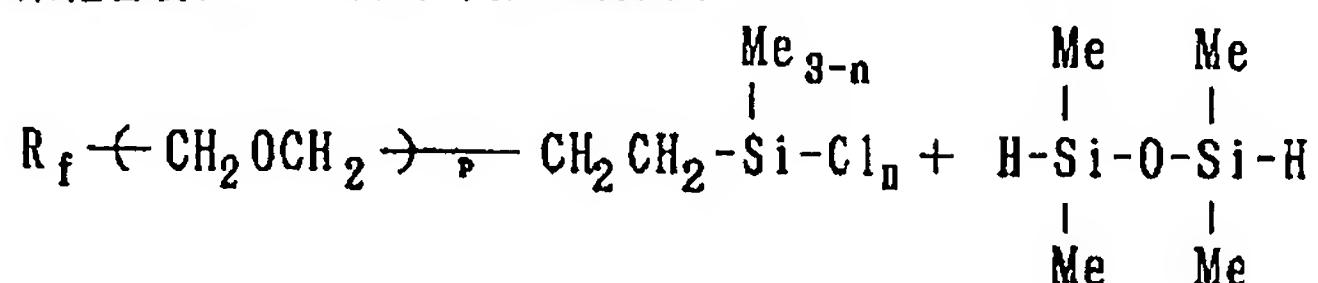


【0016】またn=2または3である有機ケイ素化合物の場合も、前記モノクロロシランの代りに対応するジクロロシラン又はトリクロロシランを使用することで、上記と同様に製造できる。

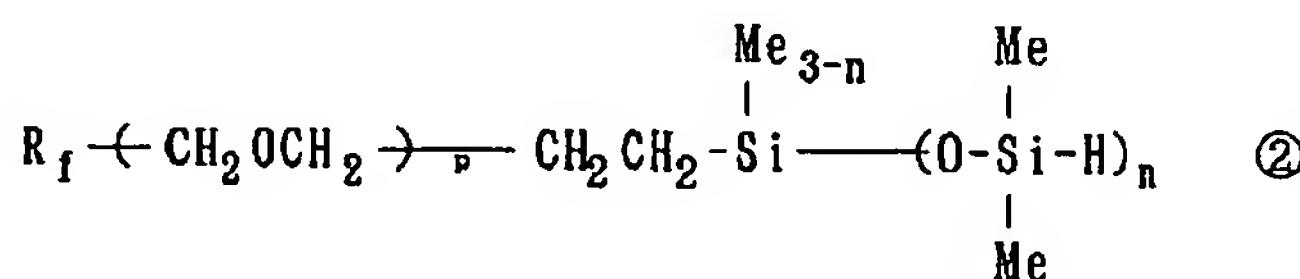
【0017】更に、前記一般式(1)におけるm=1である有機ケイ素化合物については、例えば特開平3-1※

※97484号に開示された方法を用いて合成することができる。この方法は、下記反応式②によって示される通り、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンとバーフルオロ基を置換基として有するクロロシランとの反応によるものである。

【化7】



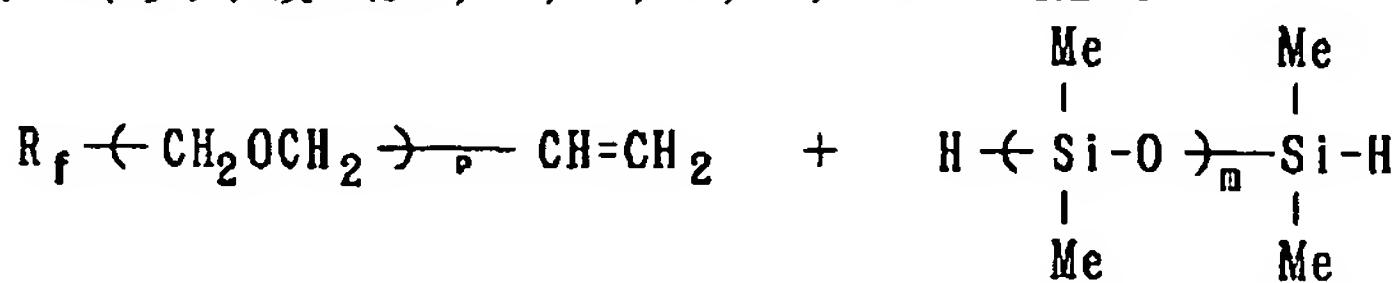
酸触媒



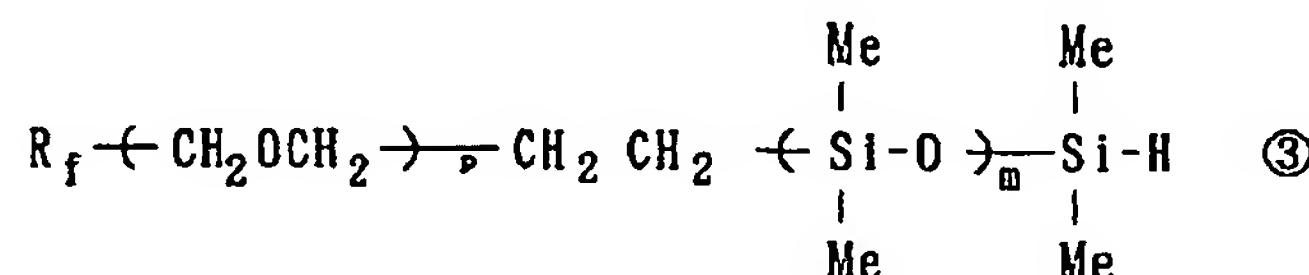
【0018】一般式(1)におけるm=2または3であり、n=1である有機ケイ素化合物は、例えば下記反応式③に示される通り、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサメチルトリシロキサン、或いは1, 1, 2, 2, 3, ★

30★3, 4, 4-オクタメチルテトラシロキサンと、バーフルオロ基を置換基として有するオレフィンとの部分付加によって製造することができる。

【化8】



白金族金属系触媒



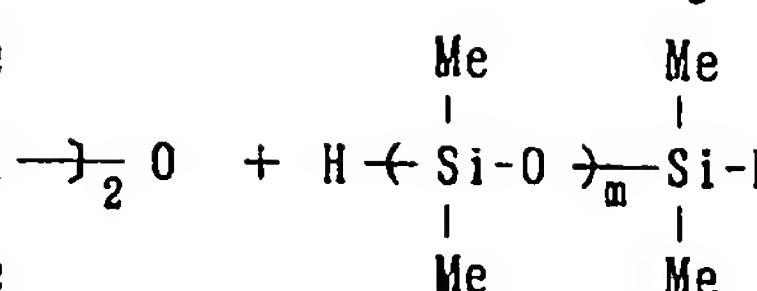
(mは2または3)

【0019】また、下記反応式④に示される通り、2種のジシロキサンの平衡化反応によっても製造するこ

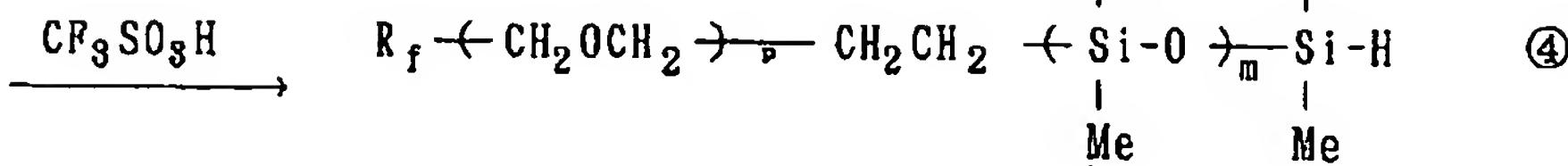
ができる。

【化9】

7

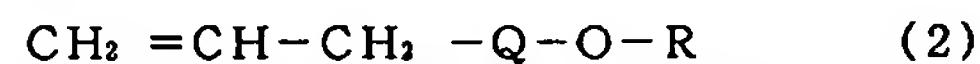


8



【0020】(B) ポリエーテル化合物

本発明の製造方法において使用されるもう一方の出発原料であるポリエーテル化合物は、前記一般式(2)、即ち、



式中、Q及びRは前記の通り、で表わされる。

【0021】該一般式(2)において、ポリエーテル基Qは、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのうちの1種または2種以上を構成単量体単位とする重合体鎖である。即ち、ポリエーテル基Qはエチレンオキシドの単独重合鎖、プロピレンオキシドの単独重合鎖及びこれら両者の組合せの何れであってもよい。そして、両者の共重合鎖とする場合は、ブロック重合鎖、ランダム重合鎖の何れの形態でもよい。但し、このポリエーテル基Qは界面活性剤に親水性を付与する目的で導入されるものであるため、その重合度は前述の疎水基である含フッ素有機基R_fを有する有機ケイ素化合物(A)との均衡を考慮して決定する必要がある。

【0022】例えば、プロピレンオキシド単位は、エチレンオキシド単位に比べて親水性が相対的に低いのでポリエーテル基Qとして、プロピレンオキシドの単独重合鎖を用いる場合は、相対的に高重合度の重合鎖を用いることが望ましい。また、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合鎖を用いる場合は、全体に占めるプロピレンオキシド単位の含有量は、2～10モル%の範囲にあることが好適である。

【0023】また、該一般式(2)において、ポリエーテル末端基Rは、水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基または炭素原子数2～3のアシル基である。アルキル基の例としてはメチル基、エチル基、n-ブロピル基、i-ブロピル基、n-ブチル基等が挙げられる。また、アシル基の例としては、アセチル基、プロピオニル基等が挙げられる。

【0024】反応

本発明の製造方法においては、前記有機ケイ素化合物(A)とポリエーテル化合物(B)とを、白金系触媒の存在下でヒドロシリル化反応させ、該化合物(A)のSiH基を化合物(B)のアリル基に付加させることによって目的とする含フッ素界面活性剤を得る。

(mは2または3)

【0025】本発明においては、かかる反応を、非プロトン性溶媒、即ち活性水素を有していない溶媒を用いて行うことが重要である。例えばポリエーテル化合物(B)のうち、特に一般式(2)におけるRが水素原子であるもの(分子末端に水酸基を有しているもの)については、前記有機ケイ素化合物(A)とポリエーテル化合物(B)との間のヒドロシリル化反応は、単に両者を混合して加熱する等の通常の方法では実施困難である。

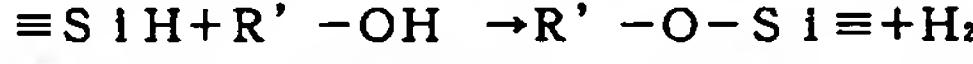
20 即ち、通常の条件でヒドロキシリル化反応を行うと、下記式：



で表される副反応が生じ、生成物はゲル化してしまうのである。

【0026】また、本発明者等が先に提案した特開平4-99780号公報には、この副反応を防ぐ目的で、上記ヒドロシリル化反応をpH5～7の条件下で行なうことが開示されている。しかし、この方法を用いても、依然

30 として副反応が生じており、十分満足し得る反応効率を得られなかったのである。即ち、かかる方法では、溶媒として、アルコールの如き活性水素を有するものが一般的に使用されており、これに関連して、下記式：



式中、R'は、水素原子もしくは炭素数1～4の低級アルキル基である、で表される副反応が、溶媒と有機ケイ素化合物(A)との間で生じる。ここで生成したR' - O - Si ≡は、加水分解されやすく水溶液中の界面活性剤としての安定性に影響を及ぼす恐れがある。

【0027】本発明においては、溶媒として非プロトン性溶媒を使用することにより、このような副反応を完全に抑制することが可能となり、反応効率をさらに高め、しかも安定して良好な品質の含フッ素界面活性剤を得ることに成功したのである。本発明において使用される非プロトン性溶媒としては、例えばジイソブロピルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル類、トルエン、キレン等の芳香族炭化水素類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の飽和脂肪族炭化水素類等を挙げることができ、これらは1種単独でも、或いは2種以上を混

50 合した混合溶媒の形でも使用することができる。これら

の非プロトン性溶媒は、反応液全量に対して、通常、1～20重量%程度の量で使用されることが望ましい。

【0028】またヒドロシリル化反応を促進させるために使用される白金系触媒としては、特に限定されず、それ自体公知のものを使用することができるが、一般的にはアルコール変性白金酸、白金ビニルシロキサン、塩化白金酸とオレフィンもしくはアルデヒドとの錯体などが好適である。この白金系触媒の使用量は、通常、反応液全体に対して、白金の重量に換算して0.1～100ppm、特に0.5～20ppmの範囲が好適である。

【0029】また、本発明においては、ヒドロシリル化反応に際して、上述した有機ケイ素化合物（A）とポリエーテル化合物（B）および非プロトン性溶媒を、全量一括で混合して反応に供することも重要である。これらの全量を一括で混合することにより、反応に要する時間が短縮され、目的とする含フッ素界面活性剤を高収率で得ることが可能となる。また一般に、白金系触媒の触媒活性は反応時間の経過とともに低下し、反応の途中でヒドロシリル化が進行しづらくなる。本発明によれば反応を短時間で行うため、白金系触媒が不活性化される前に、反応を終了することができる。また、これにより白金系触媒の量を必要最小限にとどめることができるために、副反応の抑制や反応の後処理の簡略化等に対して極めて有利となる。

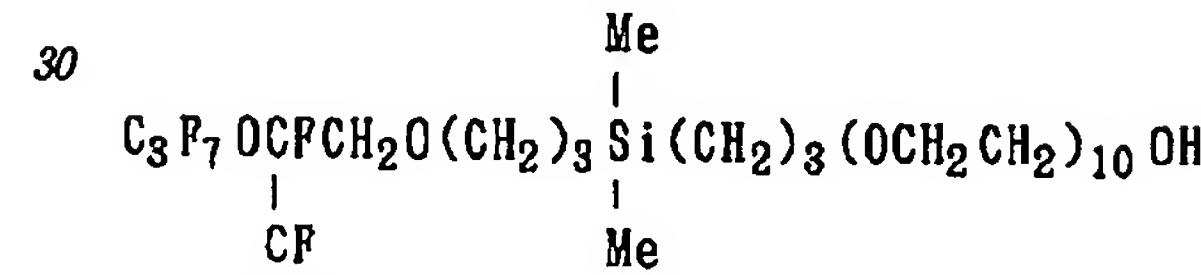
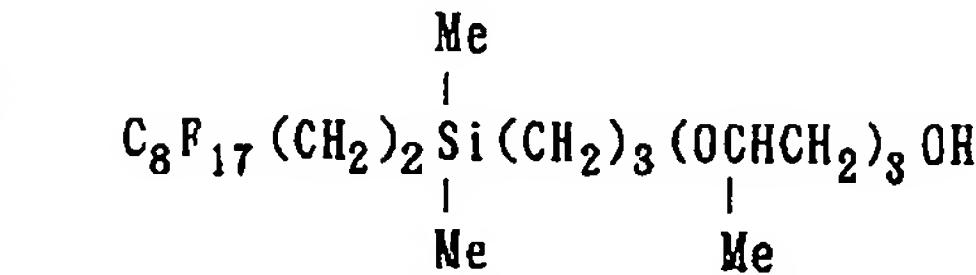
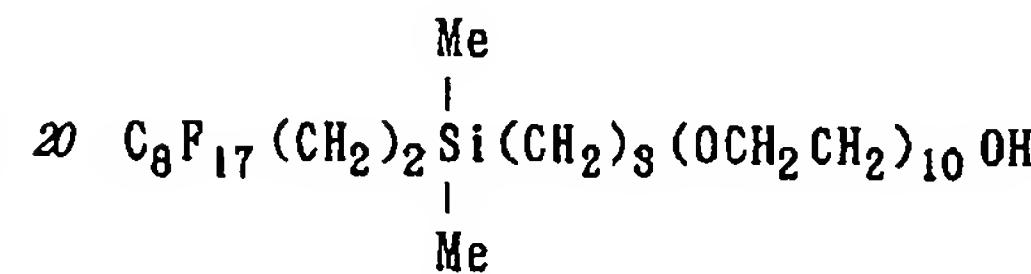
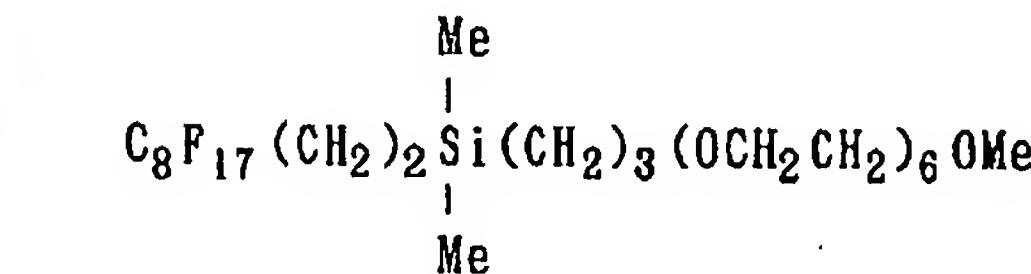
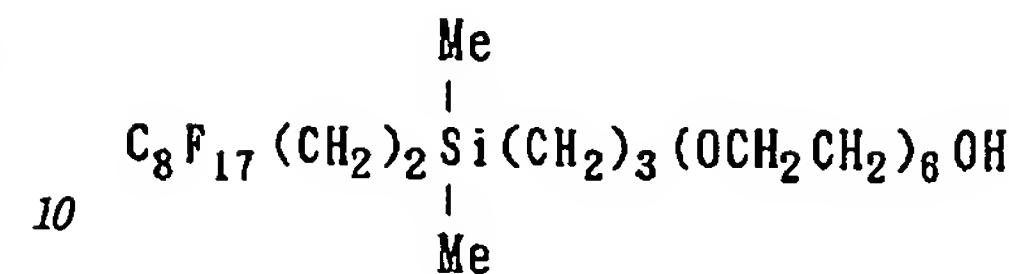
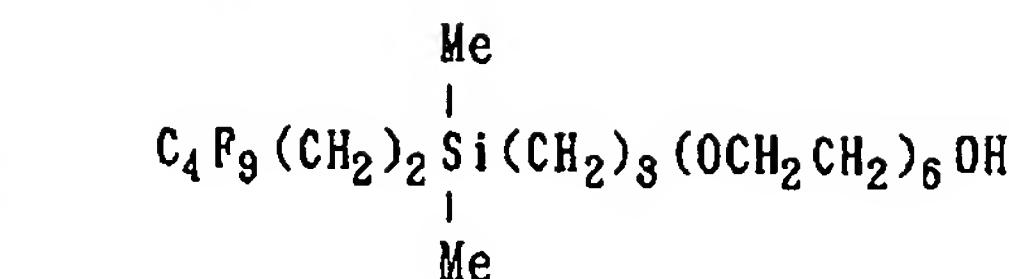
【0030】上述したヒドロキシル化反応は、溶媒の種類等によっても異なるが、一般的に60～140℃、特に90～130℃の温度範囲で行われる。またこの反応は、pH 5～7の範囲に設定して行うことが副反応を抑制する上で好適であるが、このために、あらかじめ、用いる白金触媒中のC1分を除去しておくことが望ましい。

【0031】含フッ素界面活性剤

かくして得られる含フッ素界面活性剤は、前記一般式(3)で表されるものであり、その代表例を以下に示す。

【0032】

【化10】



【0033】

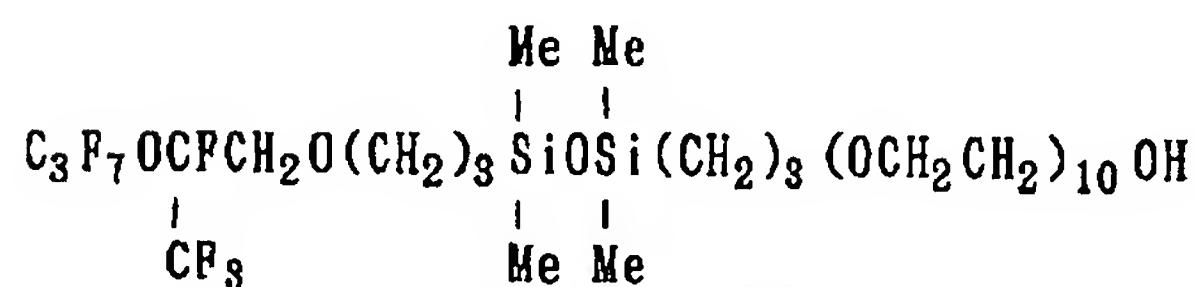
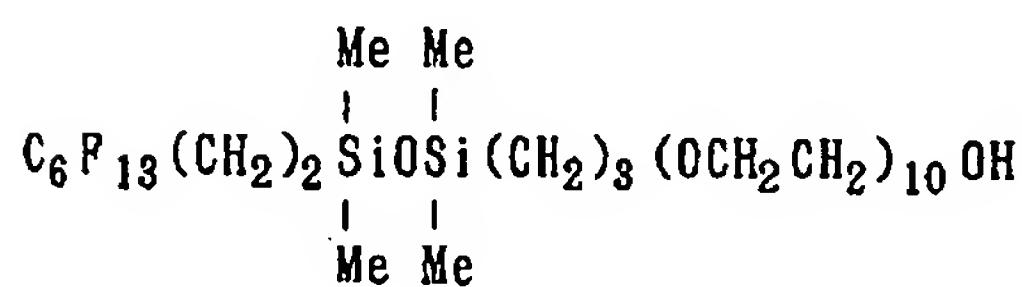
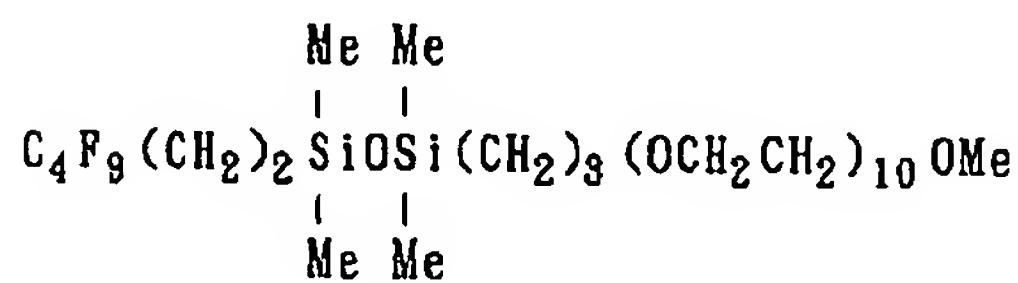
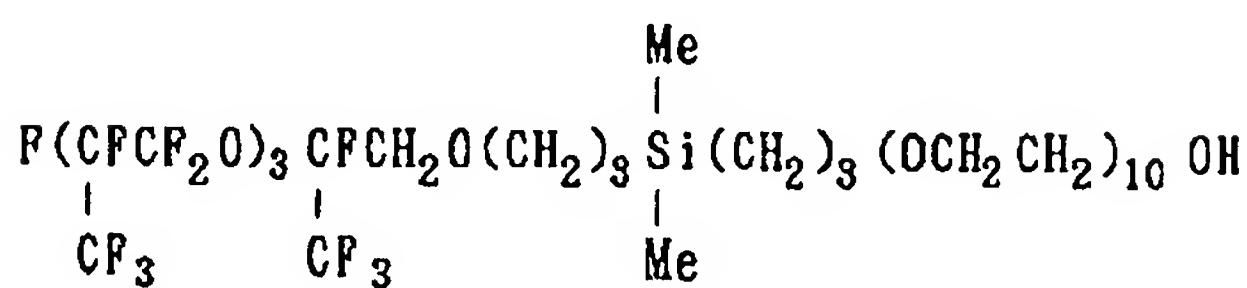
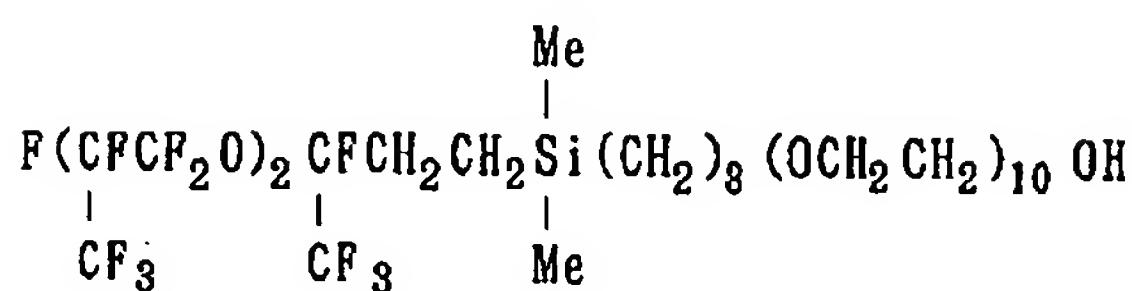
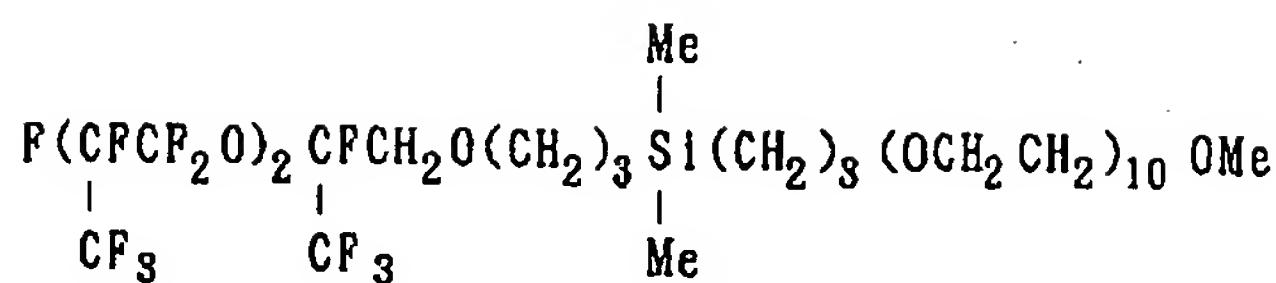
【化11】

(7)

特開平7-793

11

12

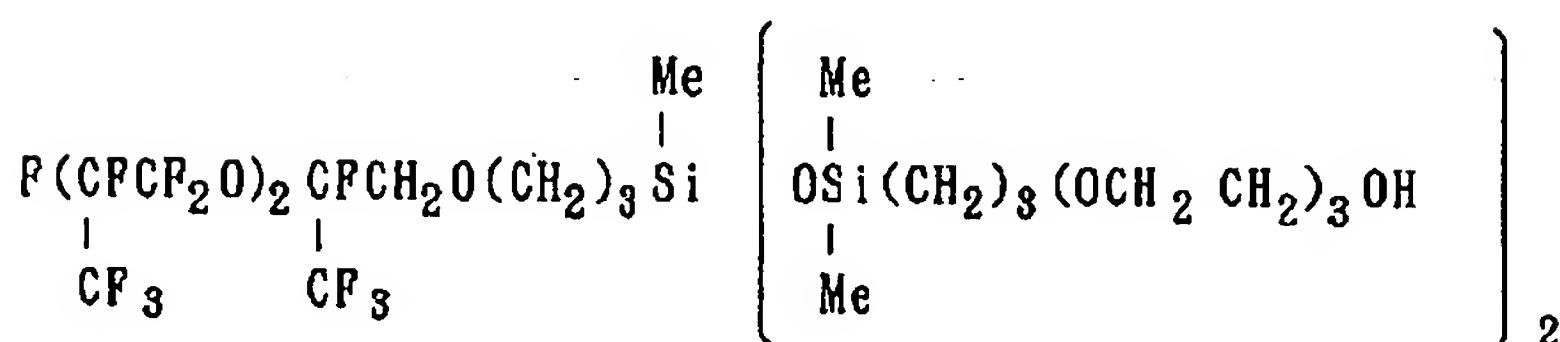
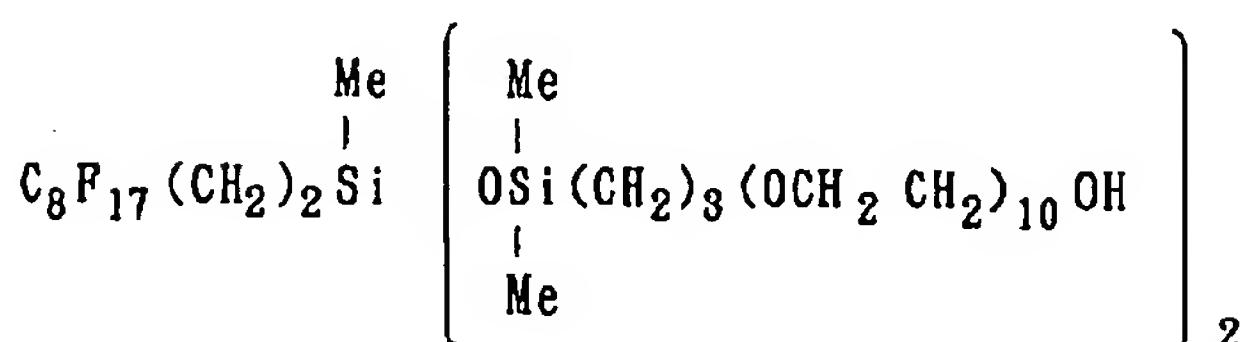
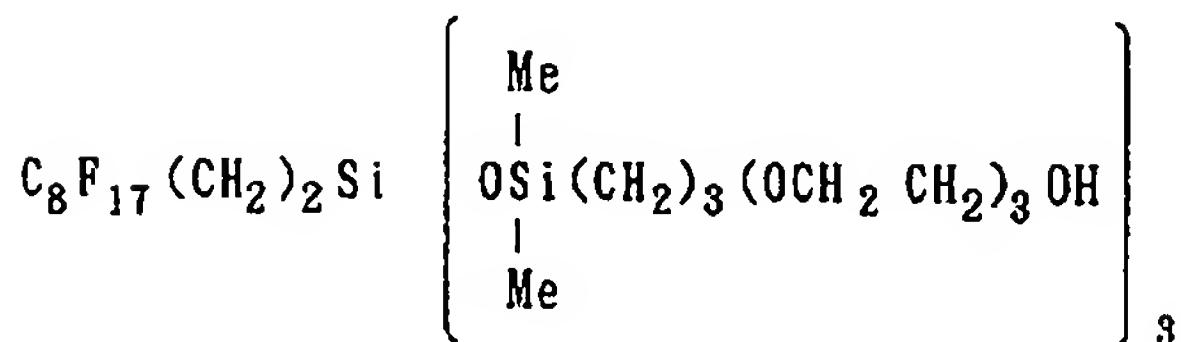
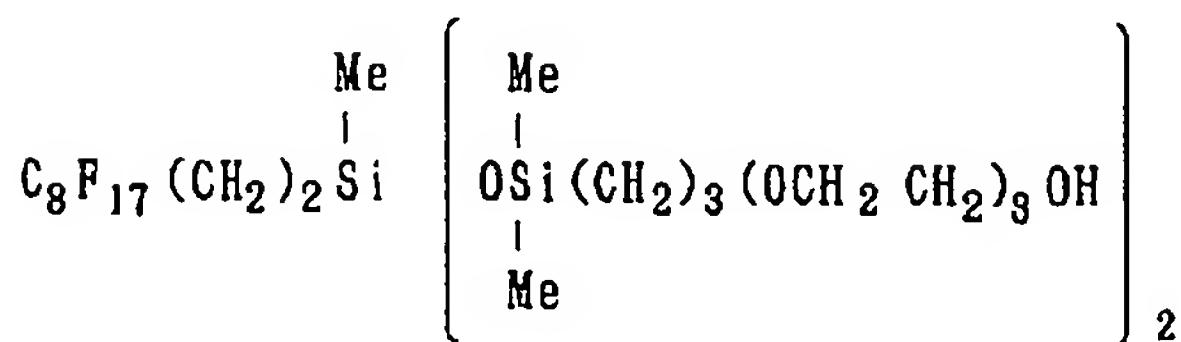
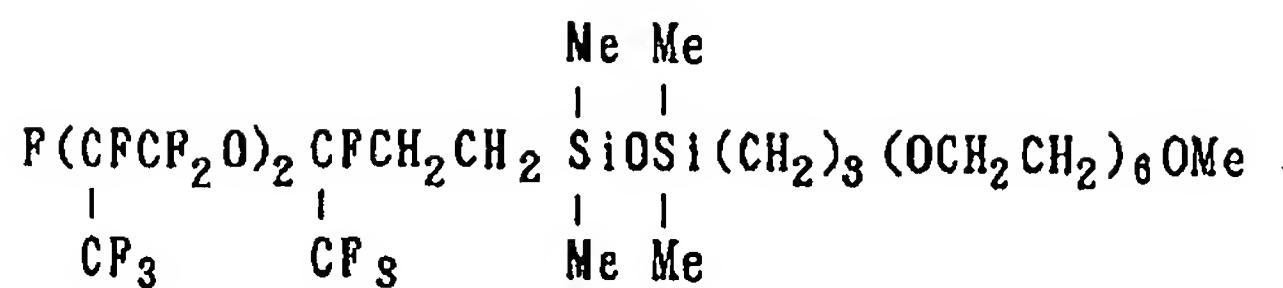


【0034】

【化12】

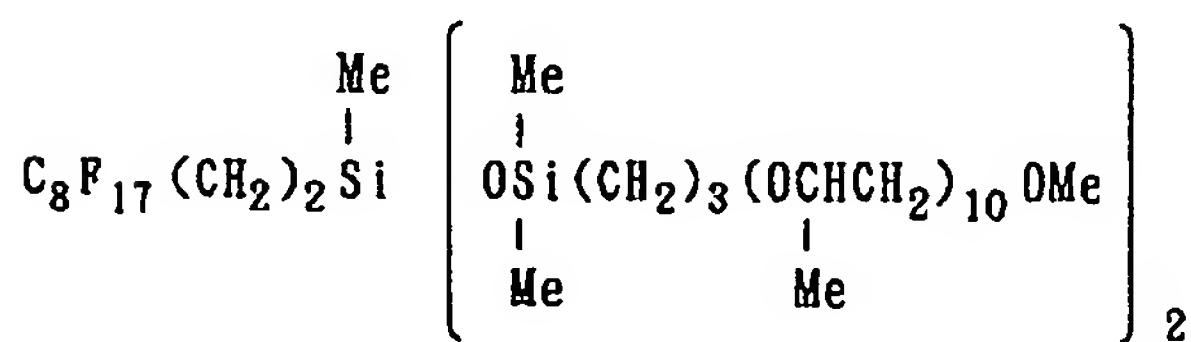
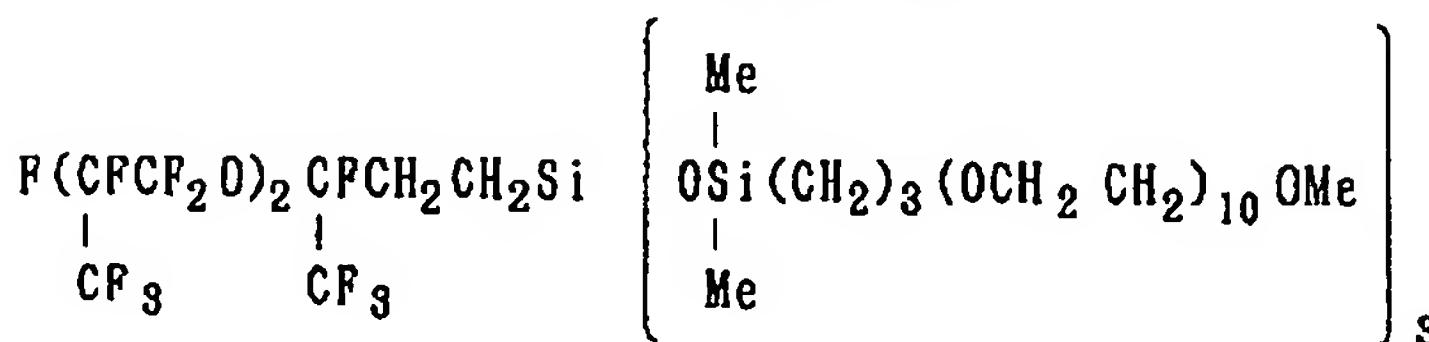
13

14



【0035】

* * 【化13】



【0036】本発明方法により得られた含フッ素界面活性剤は、湿潤性、浸透性、展着性、泡安定性、流動性、乳化性、分散性、撥水撥油性を付与または向上させる性質を有しているため、種々の分野での応用が期待できる。具体的には、プラスチック及びゴム工業分野における

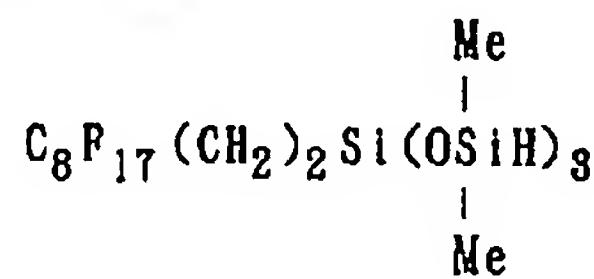
重合用乳化剤、ラテックスの安定剤、粉末フルオロカーボンポリマーの凝集物の調製助剤、展着、塗装むらをコントロールするための発泡添加剤、グリースに撥水撥油性を付与するための添加剤、ポリオレフィンの内部帶電防止剤及び粘着防止剤；石油工業分野における油貯蔵

15

装置からの重質油回収に際しての流動性の改善用添加剤、潤滑油の耐摩耗性向上のための添加剤、ガソリンの気化器中での水結防止用添加剤、フィルム形成によるガソリン、ジェット燃料の蒸発抑制剤；繊維工業分野における溶融防止工程の改善のための流動性向上用添加剤、羊毛の炭化助剤、紡糸サイジング工程での合成糊剤 PVA 水溶液の表面張力低下用添加剤、マーセル化助剤、染色仕上げ助剤；染料及び顔料工業分野における顔料の着色性及び分散性向上用助剤、塗料欠陥是正のための流展性及びへこみ防止性付与剤、塗料中の溶剤の蒸発速度の調整剤；金属及び機械工業分野における光沢処理浴の添加剤、金属エッチング用添加剤、はんだフラックス用添*

【化14】 下記式に示す有機ケイ素化合物

※ ※ 800.0 g



分子各末端にアリル基と水酸基を有するポリエチレンオキシド（平均重合度：3）

トルエン

776.1 g

175.6 g

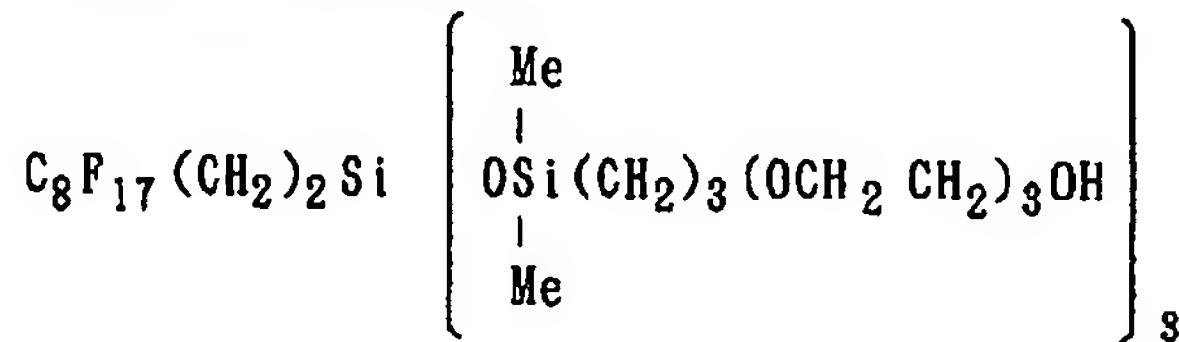
を3リットルの四つ口フラスコ中に仕込み、これを110℃まで加熱する。次いで、予めC1分を除去した白金ビニルシロキサンのトルエン溶液（白金含量：4.0×10⁻³ g）0.80 gを添加した。反応による発熱が少なくなってきたら、反応液の温度を120℃まで上げ、そのまま、約2時間熟成し、ガスクロマトグラフィーによりシランの消費を確認した。この反応液を105℃/1 mmHgの条件でストリップし、反応混合物からトルエン及び低沸点留分を除去した。

【0038】得られた液体に、活性炭約7.5 gを加え、★

★50℃で約1.5時間攪拌した後、活性炭をろ過し、淡褐色透明の液体1525.9 g（収率96.8%）を得た。なお、反応の全工程に要した時間は約7時間であった。この生成物の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、2250 cm⁻¹のS1H基の吸収および1630 cm⁻¹のアリル基の吸収が消失しており、反応の進行が確認された。さらに、原料のポリエーテルと含フッ素シランは相溶しないが、反応混合物は均一な液体であることから、

30 得られた化合物は、下記式、

【化15】



で表される化合物であることを確認した。

【0039】実施例2～8

原料のポリエーテル化合物及び含フッ素有機ケイ素化合物を表1に示す通りに変更した以外は、実施例1と同様

の方法で反応を行い、各種の界面活性剤を得た。各反応における原料、生成物並びに収率を表1に示した。

40 【0040】

【表1】

(10)

17

18

実施例 No.	原 料	生 成 物	收率(%)
2	$\text{C}_8\text{F}_{17}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OSiH})_3$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OMe}$	93
3	$\text{C}_8\text{F}_{17}(\text{CH}_2)_2\text{Si}\left(\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me} \end{array}\right)_3$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OMe}$	92
4	$\text{C}_8\text{F}_{17}(\text{CH}_2)_2\text{Si}\left(\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me} \end{array}\right)_2$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OH}$	94
5	同 上	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OH}$	93
6	$\text{R}_F^2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{SiH}$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OH}$	89
7	$\text{R}_F^2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}\left(\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me} \end{array}\right)_2$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OH}$	90
8	$\text{R}_F^2(\text{CH}_2)_2\text{Si}\left(\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me} \end{array}\right)_3$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{OH}$	91

*1 R_F^2 : $\text{F}(\text{CF}_3\text{CF}_2)_2\text{CF}-\text{CR}_3$

【0041】比較例1

40

実施例1で用いた平均重合度3のポリエチレンオキシド 387.5 g

イソプロピルアルコール 472.5 g

酢酸カリウム0.4 gを含有するイソプロピルアルコール溶液 4.0 g

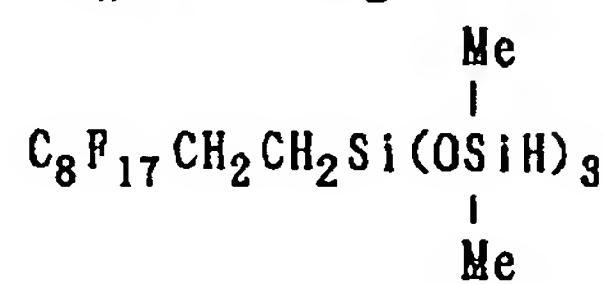
を3リットルの四つロフラスコ中に仕込み、これに、塩化白金酸0.11 gを含有するイソプロピルアルコール溶液5.6 gを加えた。

【0042】このフラスコ内容物に空気を0.2リットル/hの速度でバブリングさせ、攪拌しながら80℃に加熱した後、下記式：

【化16】

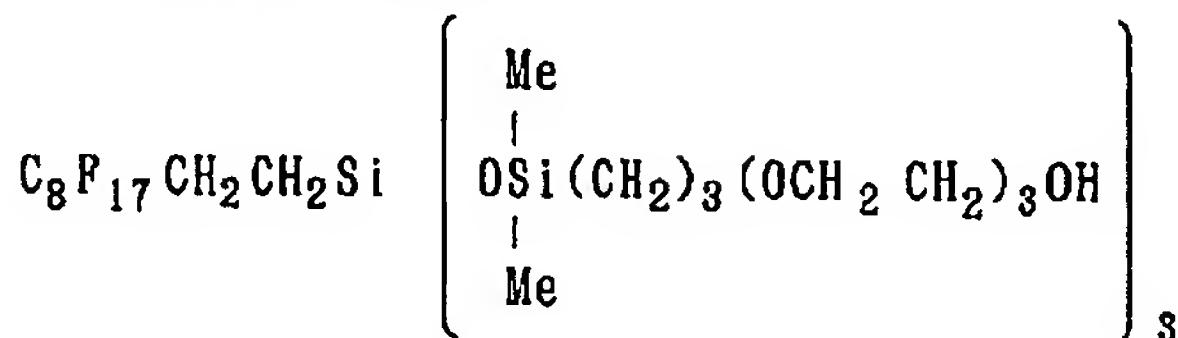
に示す有機ケイ素化合物 400.0 g

50 を滴下した。滴下後80~86℃において約6時間反応



を行わせ、ガスクロマトグラフィーにより、シランの消費量を確認した。この反応液を110~115°C/3m mHgの条件でストリップし、反応混合物からイソプロピルアルコール及び低沸点留分を除去した。

【0043】得られた液体に活性炭約23gを加え、50°Cにて約5時間攪拌した後、活性炭をろ過した。この結果、淡褐色透明の液体740.2g(収率94%)を得た。なお、反応の全工程に要した時間は約15時間であった。



で表される化合物であることを確認した。

【0044】

【発明の効果】本発明によれば、安定性に優れた出発原

*った。この生成物の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、2250 cm⁻¹のSiH基の吸収および1630 cm⁻¹のアリル基の吸収が消失しており、反応の進行が確認された。さらに原料のポリエーテルと含フッ素シランは相溶しないが、反応混合物は均一な液体であることから、得られた化合物は下記式：

【化17】

料を使用し、副反応を生じることなく高い反応効率で且つ短時間で含フッ素界面活性剤を製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 大山 正行

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコーン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 青沼 秀彦

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化
学工業株式会社群馬事業所内

(72)発明者 小林 孝一郎

群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化
学工業株式会社群馬事業所内